

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2000-199076

(43)Date of publication of application: 18.07.2000

(51)Int.CI.

C23C 22/53

C23C 22/07

C23C 22/34

C23C 22/36

(21)Application number: 11-002143

(71)Applicant:

KAWASAKI STEEL CORP

(22)Date of filing:

07.01.1999

(72)Inventor:

SUZUKI SACHIKO

KIKUCHI KATSUHEI **UNNO SHIGERU** TADA CHIYOKO

OGATA HIROYUKI

(54) SURFACE TREATING AGENT FOR GALVANIZED STEEL SHEET AND SURFACE TREATED GALVANIZED STEEL SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a surface treatment film having excellent corrosion resistance of a plate, adhesion property of a film and screen printing property without using hexavalent chromium in the production of a steel sheet, and thereby, without requiring a special water draining process, by incorporating an acid- modified epoxy resin. SOLUTION: This surface treating agent for a galvanized steel sheet contains an acid-modified epoxy resin as a resin component. The acid-modified epoxy resin is not specified as far as it is an epoxy resin modified with an acid. As for the epoxy resin, for example, a straight-chain bisphenol type, phenol-novolac type, cresol type, polyphenol type resin or the like can be used, and preferably, a straight-chain bisphenol epoxy resin is used. As for the acid for modification, carboxylic acids are preferably, and for example, maleic anhydride, sebacic acid, adipic acid or the like are used.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2000-199076 (P2000-199076A)

(43)公開日 平成12年7月18日(2000.7.18)

(51) Int.Cl.7	識別記号	FI	テーマコード(参考)
	· ·		
C 2 3 C 22/5			2/53 4 K O 2 6
22/0			2/07
22/3			2/34
22/3	36	22	2/36
		審査請求	未請求 請求項の数2 OL (全 8 頁)
(21)出顧番号	特願平11-2143	(71)出願人	000001258
			川崎製鉄株式会社
(22)出顧日	平成11年1月7日(1999.1.7)		兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28
		- I	号
		(72)発明者	鈴木 幸子
			千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
			妖株式会社技術研究所内
		(72)発明者	菊池 勝平
			千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製
			妖株式会社技術研究所内
		(74)代理人	
			弁理士 渡辺 望稔 (外1名)
	·		MAL BOX EB OF ED
			最終頁に続く
		1	

(54) 【発明の名称】 亜鉛系めっき鋼板用表面処理剤及び表面処理亜鉛系めっき鋼板

(57)【要約】

【課題】鋼板の製造工程において特別な排水処理の必要がなく、且つ特に平板耐食性、皮膜密着性及びスクリーン印刷性に優れた表面処理皮膜を鋼板表面に形成することができる表面処理剤及び該表面処理剤により形成された皮膜を有する鋼板の提供。

【解決手段】酸変成エポキシ樹脂を含有する亜鉛系めっ き鋼板用表面処理剤、及び該鋼板用表面処理剤により形 成された皮膜を少なくとも片面に有する表面処理亜鉛系 めっき鋼板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸変成エポキシ樹脂を含有することを特徴とする亜鉛系めっき鋼板用表面処理剤。

【請求項2】請求項1 記載の鋼板用表面処理剤により形成された皮膜を少なくとも片面に有することを特徴とする表面処理亜鉛系めっき鋼板。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は亜鉛系めっき鋼板用 表面処理剤及び表面処理亜鉛系めっき鋼板に関し、より 詳しくはクロムフリーで、特に平板耐食性、皮膜密着性 及びスクリーン印刷性に優れた表面処理亜鉛系めっき鋼 板を製造するのに好適な亜鉛系めっき鋼板用表面処理剤 及び該鋼板用表面処理剤により形成された皮膜を有する 表面処理亜鉛系めっき鋼板に関する。

[0002]

【従来の技術】従来よりZnめっき鋼板、Zn-Alめっき鋼板などの亜鉛系めっき鋼板は家電、自動車、建築の分野で広く使用されている。これらの鋼板は、鋼板の耐食性向上のために、めっきの上にクロメート処理を施して、若しくはクロメート処理を施した上に更に有機塗装を施して使用されている。有機塗装を施す場合、このクロメート皮膜は有機塗膜との密着性を向上させるという役割も果たす。

【〇〇〇3】しかしながら、クロメート処理を施した鋼 板は、耐食性や皮膜密着性に優れているものの、六価ク ロムを含有するものであり、従ってそのクロメート処理 工程においては水質汚染防止法に規定されている特別な 排水処理を行う必要があるため、コストアップにつなが るという欠点を有していた。そのため、鋼板、特に亜鉛 系めっき鋼板の白錆の発生を防止する技術として、クロ ムを用いない処理技術が求められ、現在まで数多くの技 術が提案されてきている。例えば、無機化合物、有機化 合物、有機高分子、あるいはこれらの組合せを含有する 溶液を用い、浸漬、塗布、電解処理などの方法により鋼 板上に薄膜を形成する方法、例えば、モリブデン、タン グステンなどのポリ金属酸化物を用いる方法(例えば、 特開昭57-5875号公報)や、タンニン酸を用いる 方法(例えば、特開昭51-2902号公報)が提案さ れている。また、特開平9-208859号公報には、 水酸基含有モノマーを含有する樹脂にリン酸を配合し、 かつ金属イオンを配合した表面処理用組成物が開示され ている。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、ポリ金 属酸化物を用いる方法では、鋼板腐食に対するポリ金属 酸化物の安定領域はクロムのそれよりも狭く、クロメート処理の場合と同等の耐食性を得ることは不可能であ る。また、タンニン酸を用いる方法では、十分な耐食性 を得ようとするとタンニン酸による着色が生じるという 問題がある。これらのいずれの方法を用いても、処理した鋼板は、クロメート皮膜のような自己修復作用を持たないため、プレス加工、折り曲げ加工等により、皮膜に損傷を与えると耐食性は格段に低下する。また、特開平9-208859号公報に開示されている表面処理用組成物は、金属との密着性が劣り、このため耐食性が劣るという問題があった。

【0005】本発明は、鋼板の製造工程において特別な 排水処理の必要がなく、且つ特に平板耐食性、皮膜密着 性及びスクリーン印刷性に優れた表面処理皮膜を鋼板表 面に形成することができる表面処理剤及び該表面処理剤 により形成された皮膜を有する鋼板を提供することを課 題としている。

[0006]

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題を達成するため、鋭意検討した結果、亜鉛系めっき鋼板上に特定の有機樹脂を含有する鋼板用表面処理剤を塗布し、乾燥して皮膜を形成させることにより、鋼板の製造工程において六価クロムを用いることなく、よって特別な排水処理を必要とすることなく、且つ平板耐食性、皮膜密着性及びスクリーン印刷性に優れた表面処理皮膜を形成することができることを見出し、本発明を完成した

【0007】即ち、本発明の亜鉛系めっき鋼板用表面処理剤は、酸変性エポキシ樹脂を含有することを特徴とする。また、本発明の表面処理亜鉛系めっき鋼板は、該鋼板用表面処理剤により形成された皮膜を少なくとも片面に有することを特徴とする。

[0008]

【発明の実施の形態】以下、本発明の亜鉛系めっき鋼板 用表面処理剤及び表面処理亜鉛系めっき鋼板について、 その製造方法と併せて詳細に説明する。

【0009】本発明の第一の形態である亜鉛系めっき鋼板用表面処理剤の樹脂成分として使用される酸変性エポキシ樹脂としては、エポキシ樹脂を酸で変性させたものであればよく、特に制限されない。エポキシ樹脂として、例えば直鎖状ビスフェノール型エポキシ樹脂、カレゾール型エポキシ樹脂、ポリフェノール型エポキシ樹脂、脂肪族型エポキシ樹脂、エーテルエステルエポキシ樹脂等を挙げることができ、好ましくは、直鎖状ビスフェノール型エポキシ樹脂を使用することができる。また、変性用の酸としてはカルボン酸を使用することが好ましく、例えば無水フェノール酸、セバシン酸、アジピン酸、アゼライン酸、フタル酸、ダイマー酸等を挙げることができる。

【0010】例えば、カルボン酸により変性されたエポキシ樹脂として、下配一般式(1)で表される直鎖状エポキシ樹脂を無水マレイン酸で完全に又は部分的に変性させた下配一般式(2)で表される酸変性エポキシ樹

脂、又は下記一般式(1)で表される直鎖状エポキシ樹脂をセバシン酸で変性させた下記一般式(3)で表される酸変性エポキシ樹脂等を挙げることができる。

【0011】 【化1】

$$CH_{2}-CH-CH_{2}\left(X-CH_{2}CHCH_{2}\right)-X-CH_{2}-CH-CH_{2}$$
 (2)

上記の一般式(1)~(3)において、

--Y の少なくとも--部は --O-C-CH=CH-COOH である。

【0012】本発明で使用される酸変性エポキシ樹脂は、樹脂内のカルボキシル基をアルカリ、アンモニア、有機アミン等で中和し、水溶化することが好ましい。なお、酸変性エポキシ樹脂は、皮膜の性能を維持する範囲内の種類、量で、更に他のモノマー、例えばスチレン、ブチルメタクリレート等の(メタ)アクリル酸エステルを有することができる。

【0013】本発明において、皮膜密着性を更に向上させ、皮膜剝離を防止し、防食性を上げるために、該鋼板用表面処理剤に更にリン酸、フッ化水素酸、過酸化水素からなる群より選ばれる1種以上の酸を含ませることができる。これらの酸は、亜鉛系めっき鋼板にコーティングするための従来技術で提案されている種々の処理剤、塗料組成物でも用いられているものであり、従来技術で提案されている量で用いることができる。

【0014】ここで、リン酸としては、表面処理剤中でリン酸となるものであれば如何なるものでもよく、リン酸の他に例えばポリリン酸、次亜リン酸、トリポリリン

酸、ヘキサメタリン酸、第一リン酸、第二リン酸、第三 リン酸、ポリメタリン酸、重リン酸などのリン酸系化合 物を用いることもできる。

【0015】本発明において、平板耐食性、皮膜の緻密性を上げるため、該鋼板用表面処理剤に更に重金属イオンとの含ませることができる。重金属イオンと、チタン、カルシウム、マグネシウム、ジルコニウム、チタン、カルシウム、マンガン、ニオブ、ストロンチウム、アルミニウム及びイットリウムのイオン、例えば、Nb^{5t}、N

いる種々の処理剤、塗料組成物でも用いられているもの であり、従来技術で提案されている量で用いることがで きる。

【0016】本発明において、皮膜の緻密性を上げるため、鋼板用表面処理剤に更に金属酸化物を含有させることができる。金属酸化物としては、例えば SiO_2 、 $MgO、ZrO_2$ 、 SnO_2 、 AI_2O_3 、 Sb_2O_5 、 Fe_2O_3 、 Fe_3O_4 からなる群より選ばれる1種以上を使用することができる。金属酸化物もまた、亜鉛系めっき鋼板にコーティングするための従来技術で提案されている種々の処理剤、塗料組成物でも用いられているものであり、従来技術で提案されている量で用いることができる。

【0017】本発明において、処理皮膜と鋼板表面との 密着性を上げるため、該鋼板用表面処理剤に更にシラン カップリング剤、チタンカップリング剤、ジルコニウム カップリング剤からなる群より選ばれる1種以上のカップリング剤を含有させることができる。

【0018】シランカップリング剤としては、例えばァ ーアミノプロピルトリエトキシシラン、アーアミノプロ ピルトリメトキシシラン、N-β-アミノエチルーγ-アミノプロピルトリメトキシシラン、N-B-アミノエ チルー アーアミノ プロピルメチルジメトキシシラン、ア ーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン、ァーグリ シドキシプロピルトリエトキシシラン、アーグリシドキ シプロピルメチルジメトキシシラン、β-3, 4-xポ キシシクロヘキシルエチルトリメトキシシラン、アーメ ルカプトプロピルトリメトキシシラン、アーメタクリロ キシプロピルトリメトキシシラン、アーメタクリロキシ プロピルメチルジメトキシシラン、アーメタクリロキシ プロピルトリス (2-メトキシエトキシ) シラン、ビニ ルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビ ニルトリス(2-メトキシエトキシ)シラン、ビニルト リアセトキシシラン、N-[2-(ビニルペンジルアミ ノ) エチル] -3-アミノプロピルトリメトキシシラ ン、アーメタクリロキシプロピルトリメトキシシランを 挙げることができる。

【0019】また、チタンカップリング剤としては、例えばジーiープロポキシ・ビス(アセチルアセトナトチタン、ジヒドロキシ・ビス(ラクタト)チタン、ジイソプロポキシービスー(2、4ーペンタジオネート)チタニウム、イソプロピルトリ(ジオクチルホスフェート)チタネート等を挙げることができる。

【0020】ジルコニウムカップリング剤としては、例えばアセチルアセトンジルコニウムブチレート、ジルコニウムラクテート、ジルコニウムアセテート等を挙げることができる。

【0021】カップリング剤もまた、亜鉛系めっき鋼板 にコーティングするための従来技術で提案されている種 々の処理剤、塗料組成物でも用いられているものであ り、従来技術で提案されている量で用いることができ る。

【0022】本発明の第二の形態である表面処理亜鉛系めっき鋼板において、使用される亜鉛系めっき鋼板として、電気Znめっき鋼板、電気Zn-Niめっき鋼板、溶融Znめっき鋼板、AI-Zn溶融めっき鋼板等の各種亜鉛系めっき鋼板を挙げることができ、亜鉛系のめっきがされた鋼板であれば特に制限されることなく用いることができる。

【0023】本発明において、表面処理亜鉛系めっき鋼板は、表面に上配鋼板用表面処理剤により形成された皮膜を有する。この場合、皮膜の厚さは $0.1\sim5\mu$ mであることが好ましい。厚さが 5μ mより厚いと、平板耐食性の向上効果はあるものの、皮膜が厚くなることにより加工性が低下し、かつコストアップとなる傾向があり、一方、 0.1μ m未満であると、めっき鋼板表面の凹凸が埋めきれず、平板耐食性の向上効果が小さくなる傾向があるため、好ましくない。

【0024】本発明において、表面処理亜鉛系めっき鋼板を製造する方法としては、亜鉛系めっき鋼板の表面に、上記の鋼板用表面処理剤を塗布し、乾燥して、皮膜を形成させることが好ましい。該処理剤を鋼板に塗布するには、ロールコート、スプレー塗装、刷毛塗り、浸漬塗装、カーテンフロー等いずれの塗装方法を用いても良い。また、塗布量は、皮膜の厚さが上記の範囲内となるようにするのが好ましい。

【0025】以上に説明したように、本発明の鋼板用表面処理剤により形成された皮膜を亜鉛系めっき鋼板の表面に形成することで、特に、平板耐食性、皮膜密着性及びスクリーン印刷性に優れた鋼板とすることができる。 【0026】

【実施例】以下、実施例に基づいて詳しく説明する。 実施例1~26、比較例1

下記の亜鉛系めっき鋼板を用意した。

板A:電気亜鉛めっき鋼板(板厚:1.0mm、Zn: 20g/m²)、

板B:電気亜鉛-ニッケルめっき鋼板(板厚:1.0mm、Zn-Ni:20g/m²、Ni:12重量%)、板C:溶融亜鉛めっき鋼板(板厚:1.0mm、Zn:60g/m²)、

板D:合金化溶融亜鉛めっき鋼板(板厚:1.0mm、 $Zn:60g/m^2$ 、Fe:10重量%)、

板E:亜鉛アルミニウム鋼板(ガルファン、板厚: 1. Omm、60g/m²、AI:5重量%)、

板F:ガルバリウム鋼板(板厚: 1.0 mm、60g/m²、AI:55重量%)。

【0027】また、下記の樹脂を用意した。

樹脂 E, :エピコート1009 (油化シェルエポキシ (株) 製)をセバシン酸で変性した酸変性エポキシ樹脂 (重量%) (分子量:10,000)、 樹脂 E₂: エピコート1009 (油化シェルエポキシ (株)製)を無水マレイン酸で変性した酸変性エポキシ 樹脂(重量%) (分子量:5,000)、

樹脂 X : アクリル酸 2 - ヒドロキシブチル/メタクリル酸メチル/アクリル酸ブチル/スチレン/メタクリル酸/アクリル酸/有機リン酸モノマー=40/15/35/20/40/3/1 (重量比)。

【0028】第1表及び第2表に記載の成分を第1表及び第2表に記載の割合(実施例1~26については表中の数値は重量部を示し、比較例1においては表中の数値は処理剤1リットル中の量を示す)で含有する鋼板用表面処理剤を調製し、第1表、第2表に記載の亜鉛系めっき鋼板上にスプレー塗装し、20秒で鋼板温度が150℃となるように加熱して乾燥させて、1μmの皮膜を形成させ、試験片を作製した。

【0029】各試験片について下配の特性を下配の試験方法に従って評価した。

<平板耐食性>各試験片に対して塩水噴霧試験(JIS Z-2371)を行い、各試験片の表面の20%に白 錆が発生するまでに要する時間を下記の評価基準に従っ て評価した。その結果は第3表に示す通りであった。 評価基準

◎:100時間以上

〇:80以上 100時間未満Δ:50以上 80時間未満

×:50時間未満

【0030】<皮膜1次密着性>各試験片上の皮膜を貫通して素地鋼に達する切り傷をカッターナイフで1mm間隔で碁盤目状に付け、この碁盤目の上に粘着テープを貼り、剥がした後の皮膜の付着状態を目視により観察し、以下の評価基準に従って評価した。その結果は第3表に示す通りであった。

評価基準

◎:皮膜剥離面積が0%

○:皮膜剝離面積が0%超~5%△:皮膜剝離面積が5%超~15%

×:皮膜剝離面積が15%超~35%

××:皮膜剝離面積が35%超

【0031】<皮膜2次密着性>各試験片を沸騰水中に30分間浸漬し、その後、試験片上の皮膜を貫通して素地鋼に達する切り傷をカッターナイフで1mm間隔で碁盤目状に付け、この碁盤目の上に粘着テープを貼り、剝がした後の皮膜の付着状態を目視により観察し、上記と同様の評価基準に従って評価した。その結果は第3表に示す通りであった。

【0032】 <スクリーン印刷性>各試験片表面に、東洋インキ製SS25 黒を用いて、シルクスクリーンにより10cmの長さの線を、5mm間隔、0.5ポイントで10本印刷し、線のかすれの外観を以下の評価基準に従って目視で評価した。その結果は第3表に示す通りであった。

評価基準

◎:かすれが1%未満

○:かすれが1%以上 5%未満
△:かすれが5%以上 10%未満

×:かすれが10%以上

【0033】<耐油性>各試験片表面に、防錆油Z5 (出光興産)を1g/m² 塗布し、塗布前後の色差ΔE (SQ2000:日本電色製)を測定し、以下の評価基準に従って評価した。その結果は第3表に示す通りであった。

評価基準

⊚: ΔE<1. 0

 $O: 1. 0 \le \Delta E < 2. 0$

 Δ : 2. $0 \leq \Delta E < 3$. 0

×:3.0≦∆E

[0034]

【表1】

第	表

実施例	l	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
亜鉛系めっき板	A	A	A	٨	A	Å	A	A	A	A	A	A	A	A
樹脂 E: 成分 E:	100	_ 100	60 40	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Siカップリング剤 ¹⁾ Tiカップリング剤 ²⁾ Zrカップリング剤 ³⁾	-	- - -	- - -	5 - -	-	-	- - -	5 - -	20	5 - -	5 - -	5 - -	10	- 5 -
リン酸マンガン リン酸マグネシウム リン酸亜鉛	-	- - -	- -	- - -	5 -	-	- - -	5 - -	5 - -	20 - -	5 - -	5 - -	5 - -	5 -
リン酸 ファ化水素酸 過酸化水素	-	- - -	- -	- - -		5 -		5 - -	5 - -	5 -	20 - -	5 - -	5 - -	5 -
酸化ケイ素 酸化ジルコニウム 酸化マグネシウム	- - -	- -	- - -	- - -		-	5 - -	5 -	5 - -	5 - -	5	20 - -	10	5 -

 γ- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン KBM403、信越シリコン(株)
 γ- グリシドキシプロピルトリ(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート KR38S、味の素(株)
 ジルコニウムアセテート オルガチックスZB115、松本工業製薬(株) [0035] 【表2】

> 第 2 表

実施例		15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	比較例1
亜鉛系	めっき板	A	A	A	A	A	A	A	В	С	D	В	F	A
樹脂 成分	E : E : X	100	100	100	100	100	100	100	100	100 - -	100 - -	100 - -	100 - -	- - 60 g
Tiカッ	プリング剤 ¹¹ プリング剤 ²¹ プリング剤 ²¹	- - 5	5 - -	5 -	5 - -	5 - -	5 - -	5 - -	5 - -	5 - -	5 - -	5 - -	5 - -	- - -
		5 - -	- 5 -	- - 5 -	5	5 - -	5	5	5 - -	5 -	5 - -	5 - -	5 - -	- - - 0. 15/74/#:
リン酸ファ化過酸化	水素酸	5 -	5 - -	5 - -	- 5 -	- - 5	· 5 - -	5 - -	5 - -	5 - -	5 - -	5 - -	5 - -	10 g - -
酸化ケ酸化ジ酸化ジ	・イ素 ウルコニウム ウグネシウム	5 - -	5 - -	5 - -	5 - -	5 - -	- 5 -	- - 5	5 -	5 - -	5 - -	5 - -	5 - -	-

 γ- グリシドキシプロピルトリメトキシシラン KBM403、信越シリコン(株)
 γ- グリシドキシプロピルトリ(ジオクチルパイロホスフェート)チタネート KR38S、味の素(株)
 ジルコニウムアセテート オルガチックスZB115、松本工業製薬(株) [0036] 【表3】

実施例	平板耐食性	皮膜 1 次密 着性	皮膜2次密 着性	スクリーン 印 刷 性	耐油性
1 2 3 4 5 6 7 8 9 1 0 1 1 1 2 1 3 1 4 1 5 1 8 1 9 2 0 2 1 2 2 3 2 4 2 5 2 6	000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000		000000000000000000000000000000000000000	000000000000000000000000000000000000000
比較例					
1	0	Δ	×	Δ	Δ

[0037]

【発明の効果】以上に示したように本発明表面処理亜鉛系めっき鋼板はクロムを使用しない、いわゆる無公害のノンクロメート処理鋼板であるが、従来の自動車、家電、建材分野で使用されているクロメート処理鋼板の代

替として使用することができる。また、クロムを使用しない無公害の表面処理鋼板であることから、容器関連、 食器関連、屋内用建材に至るまでの広い用途に使用可能 である。

【提出哲】 章成11年1月25日(1999.1.2 5)

【手続補正 1】 【補正対象書類名】明細書 【補正対象項目名】特許請求の範囲 【補正方法】変更 【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】酸変性エポキシ樹脂を含有することを特徴とする亜鉛系めっき鋼板用表面処理剤。

【請求項2】請求項1記載の鋼板用表面処理剤により形成された皮膜を少なくとも片面に有することを特徴とする表面処理亜鉛系めっき鋼板。

フロントページの続き

(72) 発明者 海野 茂

千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製 鉄株式会社技術研究所内

(72) 発明者 多田 千代子

千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製 鉄株式会社技術研究所内 (72) 発明者 尾形 浩行

千葉県千葉市中央区川崎町 1 番地 川崎製 鉄株式会社技術研究所内

F ターム(参考) 4K026 AA02 AA07 AA12 AA13 BB06 BB08 BB10 CA39 DA03 DA06

DA09